

REC'D 08 JUL 2003

WIPO

DCT

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 42 322.9

Anmeldetag:

12. September 2002

Anmelder/Inhaber:

Vacuumschmelze GmbH & Co KG, Hanau/DE

Bezeichnung:

Golfschlägerkopf aus Maraging Stahl

IPC:

C 22 C und A 63 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Hiebinger

Beschreibung

Golfschlägerkopf aus Maraging Stahl

- 5 Die Erfindung betrifft einen Golfschlägerkopf, welcher zumindest teilweise aus einem rostfreien, ausscheidungsgehärteten Maragingstahl besteht.

- 10 Ein solcher Golfschlägerkopf ist beispielsweise aus der offengelegten US-Patentanmeldung 20020045490 bekannt. Zumindest die Schlagplatte des dort gezeigten Golfschlägerkopfes, der eine Hohlkonstruktion aufweist, besteht aus einem ausscheidungsgehärteten, rostfreien Maragingstahl mit einer Martensittemperatur $M_s > 130$ °C. Der dort gezeigte Maragingstahl
- 15 weist einen Chromgehalt von 10,0 Gew% bis 11,5 Gew%, einen Molybdängehalt von 1,5 Gew% bis 2,5 Gew% sowie einen Nickelgehalt von 8,5 Gew% bis 10,5 Gew%, Rest Eisen auf. Dieser Maragingstahl wird über einen Gehalt von 1,2 Gew% bis 1,6 Gew% an Titan ausscheidungsgehärtet. Eine Zulegierung von Vanadium
- 20 dient als Carbid- bzw. Nitridfänger. Mit diesem Maragingstahl können Zugfestigkeiten über 1700 MPa erreicht werden.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass es wünschenswert ist, zumindest die Schlagplatten von Golfschlägerköpfen so auszugestalten, dass weit höhere Zugfestigkeiten, nämlich Zugfestigkeiten $R_m > 2000$ MPa, bei gleichzeitig sehr hohen Härten erreicht werden können. Dies ist mit dem Eingangs erwähnten Maragingstahl nicht oder nur bedingt möglich.

- 30 Über die in der Eingangs erwähnten US-Patentanmeldung 20020045490 bekannten Maragingstähle hinaus sind im lösungsgeglühten Zustand vollständig martensitische Legierungen bekannt, die durch eine Wärmebehandlung aushärtbar sind. Diese Maragingstähle werden aber in der Regel als Federstähle verwendet. Bei der Herstellung von Federstählen kommt es insbesondere auf die isotrope Umformbarkeit an, welche bei der
- 35 Verwendung als Werkstoff für Golfschlägerköpfe nur eine unwe-

sentliche Rolle spielt. Federstähle dieser Art sind beispielsweise aus der WO 01/53556A1, die von der selben Anmelderin stammt, bekannt. Sie werden im Weiteren im lösungsgelühten bzw. schwach kalt verformten Zustand bearbeitet und
5 ausgehärtet.

Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass die dort beschriebenen Maraging Stähle nicht nur für den Einsatz als Federstähle sondern auch als Werkstoff für Golfschlägerköpfe
10 geeignet sind, wenn hier vor der Aushärtung eine zusätzliche Kaltverformung eingesetzt wird.

Durch Modifikation der in der WO 01/53556A1 beschriebenen Maragingstähle, die durch die dort beschriebenen Herstellungsverfahren auf den Einsatz als Federstähle optimiert werden,
15 können mit der vorliegenden Erfindung Maragingstähle hergestellt werden, die sich durch extrem hohe Vickershärten, Zugfestigkeiten, Dehngrenzen sowie sehr hohe Biegeweichselfestigkeiten, speicherbare Energien bzw. reziproke Dämpfungen auszeichnen. Auf die bei der WO 01/53556A1 im Vordergrund stehende isotrope Umformbarkeit kommt es bei der vorliegenden Erfindung nicht an.
20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, neue Maragingstähle für Golfschlägerköpfe, insbesondere für die Schlagplatten von Golfschlägerköpfen, bereitzustellen, die die bis dato verwendeten Maragingstähle im Bezug auf die Vickershärten, Zugfestigkeiten und Dehngrenzen deutlich über-
treffen.

30 Darüber hinaus es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Maragingstahl anzugeben, der sich durch hohe Biegeweichselfestigkeiten, speicherbare Energien und reziproke Dämpfungen auszeichnet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch einen Golfschlägerkopf
gelöst, welcher zumindest teilweise aus einem rostfreien,
ausscheidungsgehärteten Maragingstahl mit einer Martensittem-
peratur $M_s \geq 130^\circ\text{C}$, einem Ferritgehalt $c_{\text{Ferrit}} < 3\%$ besteht,
5 wobei der Maragingstahl im Wesentlichen aus 6,0 bis 9,0 Gew%
Nickel, 11,0 bis 15,0 Gew% Chrom, 0,1 bis 0,3 Gew% Titan, 0,2
bis 0,3 Gew% Beryllium, Rest Eisen nebst unvermeidlicher Ver-
unreinigungen besteht und der eine Zugfestigkeit $R_m > 2000$
MPa und eine Dehngrenze $R_{p0,2} > 1900$ MPa aufweist.

10 Zur Veranschaulichung dieses erfindungsgemäßen Maragingstahls
zeigt die Figur 1 ein sogenanntes „Schäffler“-Diagramm, in
dem der erfindungsgemäße Legierungsbereich gekennzeichnet
ist. Diese Figur entspricht der Figur 6 aus der eingangs er-
15 wähnten WO 01/53556 A1.

Typischerweise können bis zu 35% des Chromgehalts durch Mo-
lybdän und/oder Wolfram ersetzt werden.

20 In einer Fortbildung der vorliegenden Erfindung kann der Ma-
ragingstahl bis zu 4 Gew% Kupfer enthalten, wodurch die an-
sich schon sehr gute Korrosionsbeständigkeit noch weiter ge-
steigert wird. Im Übrigen können ohne Beeinträchtigung der
physikalischen und technischen Eigenschaften der Legierung
bis zu 50% des Nickelgehaltes durch das im Vergleich zu Ni-
ckel teurere Kobalt ersetzt werden.

Der Maragingstahl kann wenigstens eines der Elemente Mangan,
Silizium oder Niob in individuellen Anteilen von weniger als
30 0,5 Gew% enthalten.

Um einen qualitativ besonders hochwertigen Maragingstahl zu
erzielen, werden die Gehalte an Kohlenstoff, Stickstoff,
Schwefel, Phosphor, Bor, Wasserstoff oder Sauerstoff in ihren
35 individuellen Anteilen auf weniger als 0,1 Gew% eingestellt.
Werden diese Anteile überschritten, so kann es zu unerwünsch-

ten Karbid-, Borid- oder Nitridausscheidungen, die die technischen Eigenschaften des Werkstoffs negativ beeinflussen.

5 In einer bevorzugten Ausführung enthält der erfindungsgemäße Maragingstahl bis zu 0,1 Gew% Cer oder Cermischmetall als Desoxidationszusatz.

10 Um die Komponenten für die Legierungsschmelze korrekt einzustellen, wird die Martensittemperatur M_s , die oberhalb 130 °C gemäß der vorliegenden Erfindung liegen muss, durch Gleichung (1) eingestellt:

$$M_s = [629,45 - 6,8 (Cr + 1,2 Mo + 0,6 W) - 24,5 (Ni + 0,15 Co) - 13,2 Mn - 11,2 Si - 670 (C + N)] \text{ °C}$$

15 (1)

Der Ferritanteil kann gemäß Gleichung (2) eingestellt werden:

$$C_{\text{Ferrit}} = [11,8 Si + 7,92 (Cr + Mo + 0,5 W) + 15,84 Ti - 2,91 Mn - 5,83 (Ni + 0,3 Co) - 174,9 (C + N) - 77,08] \text{ Gew\%}$$

20 (2)

Die Einstellung des Ferritgehalts auf < 3 Gew% ist zu beachten, da es sonst zur Bildung von spröden Theta-Phasen und/oder zu großen Einbußen bei den zu erzielenden Vickershärten kommen kann. Die beiden Gleichungen begrenzen das Martensitfeld im Scheffler-Diagramm.

30 Die vorliegenden Legierungen werden typischerweise durch Gießen einer Schmelze in einem Tiegel oder Ofen unter Vakuum oder einer Schutzgasatmosphäre hergestellt. Die Schmelztemperaturen liegen dabei bei ca. 1500 °C.

35 Danach erfolgt ein Abguss in eine Kokille. Die Gussbarren aus den vorliegenden Legierungen werden dann bei einer Temperatur von ungefähr 1000 °C bis 1200 °C vorgeblockt und zu einem Rohling bei $100 \text{ °C} \leq T_1 \leq 1150 \text{ °C}$ warm verformt. Die niedri-

gen Warmwalztemperaturen werden gewählt, um die an freiem Beryllium verarmten Randzonen zu minimieren.

5 Danach findet ein Lösungsglühen (Homogenisieren) des Rohlings je nach Wahl der Glühdauer in einem Temperaturbereich $850\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_2 \leq 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt.

10 Nach dem Abkühlen des Rohlings auf eine Temperatur von $T_3 \leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird der Rohling bei einer Temperatur, die ungefähr der Raumtemperatur entspricht, geschliffen, um die an freien Beryllium verarmte Randzone vollständig zu entfernen.

15 Danach wird der Rohling ein Kaltverformungsgrad von größer/gleich 60% kalt verformt, insbesondere geschmiedet oder fließgepresst oder gewalzt.

20 Anschließend wird der Rohling einer Wärmebehandlung bei $400\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_4 \leq 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ für eine Dauer zwischen einer Stunde und 10 Stunden unterworfen. Durch diese Wärmebehandlung weisen die erfindungsgemäßen Maragingstähle Zugfestigkeiten $R_m > 2400\text{ MPa}$ auf. Bei einem Kaltverformungsgrad von weniger als 60% werden Zugfestigkeiten $2000 < R_m < 2400\text{ MPa}$ erzielt.

30 In einer Weiterbildung der vorliegenden Erfindung wird nach dieser Wärmebehandlung eine weitere Wärmebehandlung bei $350\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_5 \leq 470\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Diese Wärmebehandlung wird zehn Stunden bis einhundert Stunden vorgenommen. Aufgrund dieser zusätzlichen speziellen Wärmebehandlung werden besonders hohe Zugfestigkeiten R_m von ca. 2800 MPa ermöglicht.

35 Insgesamt lassen sich mit der vorliegenden Erfindung Werkstoffe für Golfschlägerköpfe, insbesondere für deren Schlagplatten, bereitstellen, die neben den enormen Zugfestigkeiten gleichzeitig Vickershärten $HV > 700$ bzw. in besonderen Fällen > 800 aufweisen.

Des Weiteren sind gleichzeitig Dehngrenzen $R_{p0,2} > 2100$ MPa erzielbar. Im Falle der besonderen zweiten Wärmebehandlung sind Dehngrenzen $R_{p0,2} > 2600$ MPa erzielbar.

- 5 Typischerweise zeichnen sich die erfindungsgemäßen Maragingstähle bei Abwesenheit von inneren und äußeren Kerben durch Biegeweichselbstfestigkeiten σ_{bw} (bei typischen 10^3 Lastwechseln) von ca. 1350 MPa bzw. in besonderen Fällen von 1550 MPa aus.

10

Die erfindungsgemäßen Maragingstähle weisen darüber hinaus wegen der hohen Festigkeiten eine extrem hohe speicherbare Energie R_m^2 , E-Modul von ca. 30 MPa, in besonderen Fällen von 40 MPa auf, welche für die Verwendung als Schlagplatte besonders vorteilhaft ist. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Werkstoffe wiederum sehr niedrige Dämpfungswerte auf, was auf die hohen Festigkeiten und das sehr feine martensitische Gefüge zurückzuführen ist, bei dem die Körner im Bereich von ca. 1 μm liegen.

20

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe lassen sich sowohl weiclöten als auch hartlöten. Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen Maragingstähle schweißen. Die Verschweißbarkeit ist besonders vorteilhaft, da dadurch die Schlagplatten aus den erfindungsgemäßen Legierungen mit den Golfschlägerköpfrümpfen fest und dauerhaft verbunden werden können. Insbesondere können die Schlagplatten mit fast allen anderen bei Golfschlägern bekannten Werkstoffen, beispielsweise anderen rostfreien Stählen verschweißt werden.

30

Patentansprüche

1. Golfschlägerkopf, welcher zumindest teilweise aus einem rostfreien, ausscheidungsgehärteten Maragingstahl mit einer
5 Martensittemperatur $M_s \geq 130^\circ\text{C}$, einem Verritgehalt $c_{\text{Ferrit}} < 3\%$ besteht, wobei der Maragingstahl im Wesentlichen aus 6,0 bis 9,0 Gew% Nickel, 11,0 bis 15,0 Gew% Chrom, 0,1 bis 0,3 Gew% Titan, 0,2 bis 0,3 Gew% Beryllium, Rest Eisen nebst unvermeidlicher Verunreinigungen besteht und eine Zugfestigkeit
10 $R_m > 2000 \text{ MPa}$ und eine Dehngrenze $R_p 0,2 > 1900 \text{ MPa}$ aufweist.
2. Golfschlägerkopf nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 35% des Chromgehaltes durch Molybdän und/oder Wolfram ersetzt ist.
15
3. Golfschlägerkopf nach Anspruch 2, wobei der Maragingstahl im Wesentlichen aus 8,0 Gew% Nickel, 13,0 Gew% Chrom, 0,2 Gew% Titan, 0,25 Gew% Beryllium, 1,0 Gew% Molybdän, Rest Eisen nebst unvermeidlicher Verunreinigungen be-
20 steht.
4. Golfschlägerkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl bis zu 0,1 Gew% Cer oder Cermischmetall als Desoxidationszusatz enthält.
5. Golfschlägerkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl wenigstens eines der Elemente Mangan, Niob oder Silizium in individuellen Anteilen von weniger als 0,5 Gew% enthält.
30
6. Golfschlägerkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl die Elemente C, N, S, P, B, H oder O in Gesamtheit von weniger als 0,1 Gew% enthält.
35

7. Golfschlägerkopf nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl eine Martensittemperatur $M_s = [629,45 - 6,8 (Cr + 1,2 Mo + 0,6 W) - 24,5$
5 $(Ni + 0,15 Co) - 13,2 Mn - 11,2 Si - 670 (C + N)]$ °C aufweist.

8. Golfschlägerkopf nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Federstahl einen Ferritgehalt
10 $C_{Ferrit} = [11,8 Si + 7,92 (Cr + Mo + 0,5 W) + 15,84 Ti - 2,91$
 $Mn - 5,83 (Ni + 0,3 Co) - 174,9 (C + N) - 77,08]$ Gew% aufweist.

9. Golfschlägerkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl eine Zugfestigkeit $R_m > 2400$ MPa aufweist.
15

10. Golfschlägerkopf nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl eine Zugfestigkeit R_m von ca.
20 2800 MPa aufweist.

11. Golfschlägerkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl eine Dehngrenze $R_{p0,2} > 2100$ MPa aufweist.

12. Golfschlägerkopf nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl eine Dehngrenze $R_{p0,2}$ von ca.
2500 MPa aufweist.

30 13. Golfschlägerkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl eine Biegewechselsefestigkeit σ_{bw} von ca. 1350 MPa aufweist.

35 14. Golfschlägerkopf nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl eine Biegewechselsefestigkeit σ_{bw} von ca. 1550 MPa aufweist.

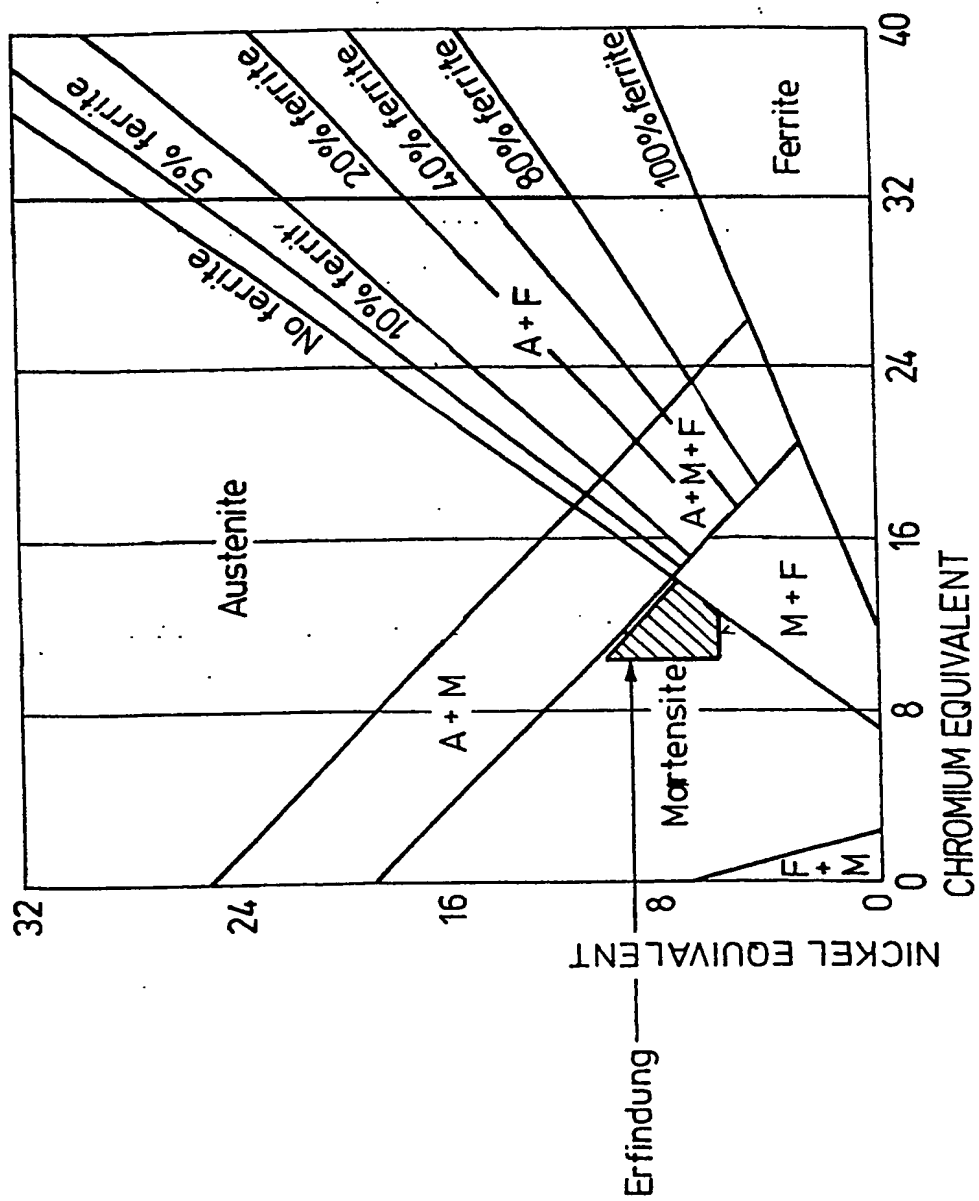
15. Golfschlägerkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 14, durch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl eine Vickershärte HV > 700 aufweist.
- 5 16. Golfschlägerkopf nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl eine Vickershärte HV > 800 aufweist.
- 10 17. Golfschlägerkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl eine maximale speicherbare Energie von mehr als 30 MPa aufweist.
- 15 18. Golfschlägerkopf nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Maragingstahl eine maximale speicherbare Energie von ca. 40 MPa aufweist.
19. Verfahren zum Herstellen eines Maragingstahls für einen Golfschlägerkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 18, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
- 20 a) Schmelzen der Legierung unter Vacuum- oder Schutzgas und anschließendes Gießen zu einem Gussblock;
- b) Warmverformen des Gussblockes zu einem Rohling bei $900\text{ °C} \leq T_1 \leq 1150\text{ °C}$;
- c) Lösungsglühen des Rohlings bei $850\text{ °C} \leq T_2 \leq 1100\text{ °C}$;
- d) Abkühlen des Rohlings auf eine Temperatur von $T_3 \leq 300\text{ °C}$;
- e) Schleifen des Rohlings zum Abtrag der berylliumverarmten Randzone;
- 30 f) Kaltverformen des Rohlings mit einem Kaltverformungsgrad größer oder gleich 60%;
- g) erste Wärmebehandlung des Rohlings bei $400\text{ °C} \leq T_4 \leq 550\text{ °C}$ für eine Dauer von einer Stunde bis zehn Stunden.

20. Verfahren nach Anspruch 17, gekennzeichnet durch folgenden weiteren Verfahrensschritt:

- 5 h) zweite Wärmebehandlung des Rohlings bei $300\text{ °C} \leq T_5 \leq 470\text{ °C}$ für eine Dauer von zehn Stunden bis 100 Stunden.

Zusammenfassung

Es wird ein Golfschlägerkopf vorgestellt, der zumindest im Bereich der Schlagplatte aus einem Maragingstahl besteht, der
5 im Wesentlichen aus 6,0 bis 9,0 Gew% Nickel, 11,0 bis 15,0 Gew% Chrom, 0,1 bis 0,3 Gew% Titan, 0,2 bis 0,3 Gew% Beryllium sowie Rest Eisen nebst herstellungsbedingter Verunreinigungen besteht, bei dem die Martensittemperatur $M_s \geq 130^\circ\text{C}$ ist und bei dem der Ferritgehalt $C_{\text{Ferrit}} < 3\%$ eingestellt
10 ist. Der Maragingstahl weist dabei typischerweise Zugfestigkeiten R_m von ca. 2800 MPa, Dehngrenzen von ca. $R_{p0,2}$ von ca. 2600 MPa, Vickershärten $HV > 800$ und Biegeweichselfestigkeiten σ_{bw} von ca. 1550 MPa auf.



„SCHAEFFLER“-Diagramm